

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/056672 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 27/06, C08K 9/00 (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016002
- (22) 国際出願日: 2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-408400 2003 年 12 月 8 日 (08.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石塚 秀博 (ISHIZUKA, Hidehiro) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 旭電化工業株式会社内 Saitama (JP). 武田 大亮 (TAKEDA, Daisuke) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 旭電化工業株式会社内 Saitama (JP). 米澤 豊 (YONEZAWA, Yutaka) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 旭電化工業株式会社内 Saitama (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塩化ビニル系樹脂組成物

(57) Abstract: A vinyl chloride resin composition which comprises 100 parts by mass of a vinyl chloride resin and a product of pulverization obtained by pulverizing 0.001 to 10 parts by mass of (a) at least one member selected from the group consisting of organic phosphoric esters and metal salts thereof together with 0.001 to 10 parts by mass of (b) a pulverization aid. It is excellent in transparency, thermal stability, and unsusceptibility to thermal coloration.

(57) 要約: 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂 100 質量部に対し、(a) 有機リン酸エステル化合物及びその金属塩からなる群から選択される少なくとも一種の 0.001 ~ 10 質量部並びに (b) 粉碎助剤 0.001 ~ 10 質量部の共粉碎物を含有するもので、透明性、熱安定性及び熱着色性に優れている。



WO 2005/056672 A1

明 細 書

塩化ビニル系樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、有機リン酸エステル化合物及びその金属塩からなる群から選択される少なくとも一種並びに粉砕助剤を共粉砕して用いることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

背景技術

- [0002] 塩化ビニル系樹脂は、安価で、可塑剤を使用することにより容易にその硬さを調整できることから、種々の用途に用いられている。
- [0003] しかし、塩化ビニル系樹脂は、光や熱に対する安定性に難があり、加熱成形加工時や製品の使用時に、主として脱ハロゲン化水素に起因する分解を起こしやすいことが知られている。このため、金属化合物を主たる安定剤とし、その他種々の安定化助剤を組み合わせて用いることで、塩化ビニル系樹脂の安定性を改善しようとする試みがなされている。
- [0004] 上記安定化助剤の中には、塩化ビニル系樹脂との相溶性が悪く、得られる成形品の透明性等の物性が低下してしまうものがあることが問題となっている。また、該安定化助剤の分散性が悪いと、得られる成形品において斑点上の急激な黒色分解（ジンクバーニング）が起こることも問題となっている。
- [0005] 一方、特許文献1には、リン酸エステル化合物又はその金属塩を含有する高分子材料用抗菌剤組成物が記載されているが、リン酸エステル化合物又はその金属塩が高分子材料の透明性を向上させる効果があることは記載も示唆もされていない。
- [0006] 特許文献2には、リン酸エステル金属塩が結晶性樹脂の造核剤として用いられることが記載されているが、造核剤は結晶性樹脂の結晶核となって樹脂結晶の内部に保持されることによってその効果を発現するもので、リン酸エステル金属塩を非結晶性高分子材料に用いることを示唆するものではない。
- [0007] 特許文献1：特開2001-220464号公報
特許文献2：特開昭58-1736号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 解決しようとする問題点は、上述したように、安定化剤及び安定化助剤を組み合わせ使用しても、塩化ビニル系樹脂に対する安定化助剤の相溶性及び分散性が悪く、透明性、熱安定性、熱着色性等の物性が良好な塩化ビニル系樹脂組成物はこれまで得られなかったということである。
- [0009] 従って、本発明の目的は、透明性、熱安定性及び熱着色性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、有機リン酸エステル化合物又はその金属塩及び粉碎助剤を共粉碎して塩化ビニル系樹脂に添加することにより、透明性が高く、加熱加工に耐えられる高い熱安定性を示し、製品の価値を損なうような着色がない塩化ビニル系樹脂組成物が得られることを知見した。
- [0011] 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、塩化ビニル系樹脂100質量部に対し、(a)有機リン酸エステル化合物及びその金属塩からなる群から選択される少なくとも一種0.001〜10質量部並びに(b)粉碎助剤0.001〜10質量部の共粉碎物を含有する塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

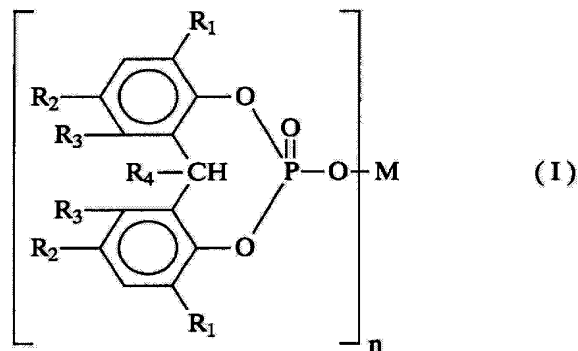
発明を実施するための最良の形態

- [0012] 以下、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物について、その好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。
- [0013] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に使用される上記塩化ビニル系樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリテン、塩素化ポリエチレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソプレン共重合体、塩化ビニル-塩素化ポ

ロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-各種ビニルエーテル共重合体等の塩素含有樹脂、及びこれら相互のブレンド品、あるいは、これらの塩素含有樹脂と、他の塩素を含まない合成樹脂、例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチル(メタ)アクリレート共重合体、ポリエステル等とのブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体等を挙げることができる。本発明の塩化ビニル系樹脂組成物においては、これらの中でも、ポリ塩化ビニルが好ましい。

[0014] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物においては、有機リン酸エステル化合物及びその金属塩からなる群から選択される少なくとも一種(以下、成分(a)ともいう)が用いられる。該有機リン酸エステル化合物及びその金属塩としては、下記一般式(I)で表されるものが好ましい。

[0015] [化1]



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々独立に水素原子又は炭素原子数 1～18 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はメチル基を表し、 n は 1 又は 2 を表し、 n が 1 のとき、 M は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 n が 2 のとき、 M はアルカリ土類金属原子又は亜鉛原子を表す。)

[0016] 上記一般式(I)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 で表される炭素原子数 1～18 の直鎖又は分岐のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、第三アミル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、第三オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、

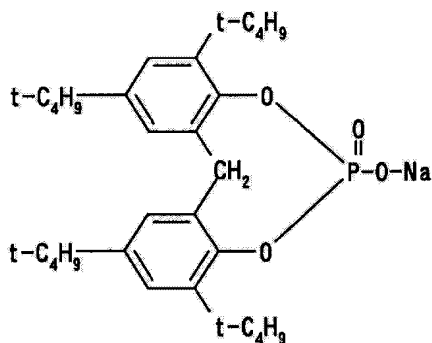
テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等が挙げられる。本発明の塩化ビニル系樹脂組成物においては、 R_1 及び R_2 が第三ブチルであり、 R_3 及び R_4 が水素原子であることが好ましい。

[0017] また、上記一般式 (I) において、Mで表されるアルカリ金属原子としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等が挙げられ、特にMがアルカリ金属原子又は亜鉛原子であるものが効果が大きく好ましい。

[0018] 上記一般式 (I) で表される有機リン酸エステル化合物又はその金属塩の具体例としては、下記化合物No. 1～No. 8が挙げられる。

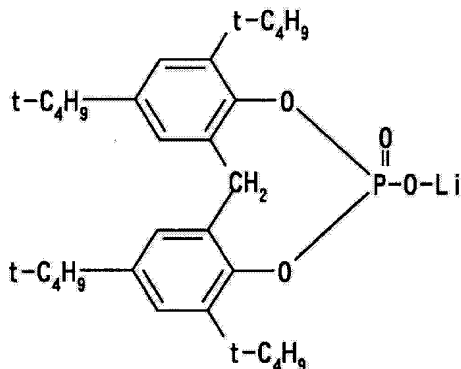
[0019] [化2]

化合物No. 1



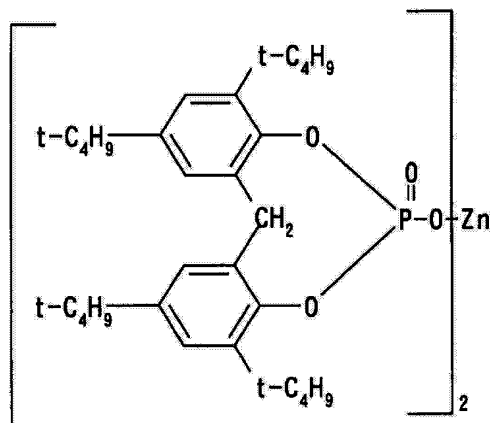
[0020] [化3]

化合物No. 2



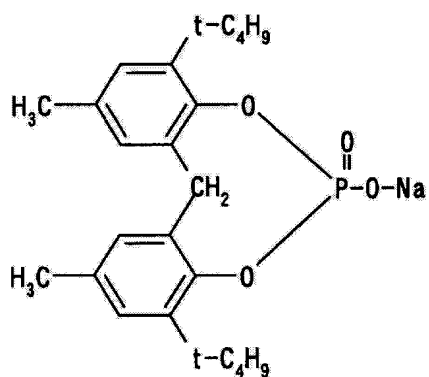
[0021] [化4]

化合物No. 3



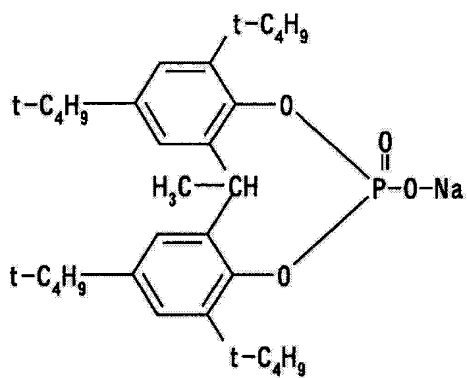
[0022] [化5]

化合物No. 4



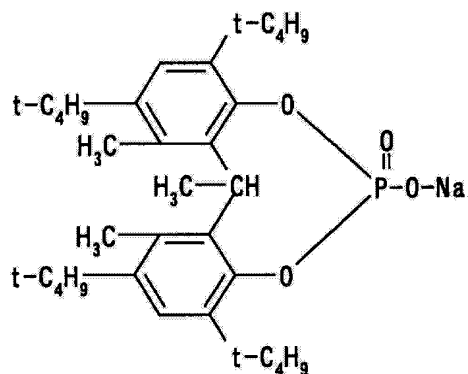
[0023] [化6]

化合物No. 5



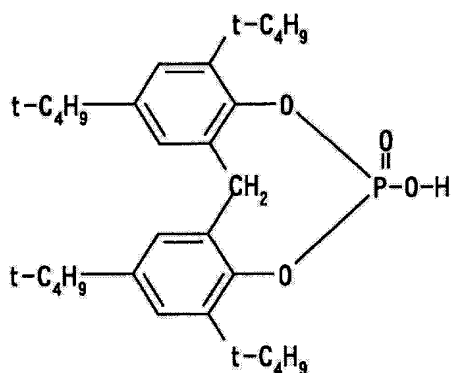
[0024] [化7]

化合物No. 6



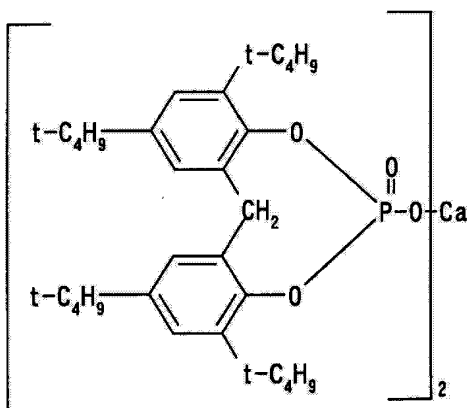
[0025] [化8]

化合物No. 7



[0026] [化9]

化合物No. 8



[0027] 上記成分(a)の使用量は、上記塩化ビニル系樹脂100質量部に対して、0.001〜10質量部、好ましくは0.5〜3質量部である。該使用量が0.001質量部未満では十分な効果は得られず、10質量部を超えても効果はあまり向上せずに経済的に不利

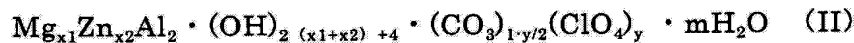
になる。

- [0028] 上記有機リン酸エステル化合物及びその金属塩は、安定性に優れた化合物である。本発明の塩化ビニル系樹脂組成物において、上記成分(a)は、上記塩化ビニル系樹脂への分散性を向上させるため、粉碎助剤(以下、成分(b)ともいう)と共粉碎し、共粉碎物として用いられる。該共粉碎物の粒径は、特に制限を受けないが、平均粒径が0.1〜100 μm 、特に0.1〜10 μm であることが、塩化ビニル系樹脂組成物の物性を低下させないので好ましい。また、該共粉碎物は、そのまま上記塩化ビニル系樹脂に配合することができるが、必要に応じて、各種の担体に担持させたり、溶剤又は液状添加剤に分散させたり、ペースト状にして用いることもできる。
- [0029] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いられる上記粉碎助剤としては、脂肪族有機酸金属塩、ハイドロタルサイト、粉末珪酸(シリカ)類、塩化ビニル系樹脂、過塩素酸塩、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、非結晶性アルミノシリケート、ゼオライト構造を有するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のアルミノシリケート等を挙げることができ、これらは複数併用して用いることもできる。これらの中でも、脂肪族有機酸金属塩、ハイドロタルサイト、粉末珪酸及び塩化ビニル系樹脂からなる群から選択される一種以上を用いることが好ましい。
- [0030] 上記脂肪族有機酸金属塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属又は亜鉛等のIIb族金属の脂肪族有機酸の正塩、酸性塩、塩基性塩、過塩基性塩が挙げられる。
- [0031] 上記脂肪族有機酸金属塩を構成する脂肪族カルボン酸としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、2-エチルヘキシル酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、クロロステアリン酸、12-ケトステアリン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、エルカ酸、ブラシジン酸及び類似酸並びに獣脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、桐油脂肪酸、大豆油脂肪酸及び綿実油脂肪酸等の天然に産出する上記の酸の混合物等が挙げられる。

上記脂肪族有機酸金属塩としては、ステアリン酸のリチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩及び亜鉛塩からなる群から選択される一種以上を使用することが好ましく、特にステアリン酸の亜鉛塩を使用することが好ましい。

[0032] 上記ハイドロタルサイトは、下記一般式(II)で表される様に、マグネシウムとアルミニウム、または亜鉛、マグネシウム及びアルミニウムからなる複塩化合物であり、結晶水を脱水したものであってもよい。

[0033] [化10]



(式中、 x_1 、 x_2 及び y は各々下記式で表される条件を満足する数を示し、 m は0または任意の正数を示す。 $0 \leq x_2 / x_1 < 10$ 、 $2 \leq x_1 + x_2 < 20$ 、 $0 \leq y \leq 2$)

[0034] 上記ハイドロタルサイトは、市販のものであってもよく、市販品としては、アルカマイザー1、アルカマイザー2、アルカマイザー4、アルカマイザー5、アルカマイザー7、DHT-4A(協和化学社製)等が挙げられ、これらの中でもDHT-4Aが好ましい。

[0035] 上記粉末珪酸としては、例えば、沈降性シリカ(ホワイトカーボン)、フュームドシリカ(アエロジル)が挙げられ、これらは表面処理あるいは微粉化处理したものであってもよい。

[0036] 上記粉砕助剤としての塩化ビニル系樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリテン、塩素化ポリエチレン、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニループロピレン共重合体、塩化ビニルースチレン共重合体、塩化ビニルーイソブチレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルースチレンー無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニルースチレンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルーブタジエン共重合体、塩化ビニルーイソプレン共重合体、塩化ビニルー塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデンー酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニルーマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニルーメタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルー各種ビニルエーテル共重合体等の塩素含有樹脂、及びこれら相互のブレンド品、あるいはこれらの塩素含有樹脂と、他の塩素を含まない合成樹脂、

例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチル(メタ)アクリレート共重合体、ポリエステル等とのブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体等を挙げることができ、これらの中でもポリ塩化ビニルが好適である。

- [0037] 上記成分(b)の使用量は、上記塩化ビニル系樹脂100質量部に対し、0.001〜10質量部であり、特に0.05〜1.5質量部が、得られる塩化ビニル系樹脂組成物の透明性が一層増すので好ましい。また、上記成分(a)と上記成分(b)との使用比(前者:後者)は、質量基準で、1:0.01〜2.0が好ましい。
- [0038] 上記成分(a)と上記成分(b)とを共粉砕する方法としては、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、ローラーミル、ロッドミル、チューブミル、コニカルミル、ハイスイングボールミル、ピン型ミル、ハンマーミル、ナイフハンマーミル、アトリションミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、スパイラルジェットミル、ジェットマイザー、マイクロナイザー、ナノマイザー、マジックミル、マイクロアトマイザー、ミクロンミル、ロータリーカッター、衝撃粉砕型ミル、圧縮せん断型ミル、ヘンシェルミキサー等を用いて共粉砕する方法が挙げられ、中でもローラーミル、ボールミル、ジェットミル、ヘンシェルミキサーを用いる方法が好ましい。また、共粉砕時の系内温度は25〜35℃が好ましく、共粉砕時間は1〜3時間が好ましい。
- [0039] また、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物においては、塩化ビニル系樹脂に通常用いられる各種添加剤を併用することができ、該添加剤としては、例えば、フェノール系、リン系、硫黄系等の酸化防止剤、金属せっけん系安定剤、アルキルリン酸金属塩系安定剤、無機金属塩系安定剤、過塩素酸塩化合物、有機錫系安定剤、ポリオール化合物、 β -ジケトン化合物、エポキシ化合物、可塑剤、発泡剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、抗菌剤、充填剤、着色剤、顔料、架橋剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、加工助剤、難燃剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、蛍光剤、金属不活性剤、光劣化剤、離型剤、補強剤等が挙げられる。これらの添加剤の使用量は、その使用目的等によって適宜選択することができるが、好ましくは上記塩化ビニル系樹脂100質量部に対して合計で60質量部以下とする。また、これらの添加剤は、上記成分(a)及び上記成分(b)と共粉砕して用いてもよい。

[0040] 上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、テトラキス[3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、4, 4'-ブチリデンビス(2, 6-ジ第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、チオジエチレンビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4, 6-ジ(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-s-トリアジン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3, 9-ビス[2-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロキシナモイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、トリエチレングリコールビス[β -(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、ビスフェノールA等が挙げられる。

[0041] 上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 5-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ

混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)・1, 4-シクロヘキサジメチルジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 5-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(C12-15混合アルキル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス[2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジアミルフェニル)]・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)・1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン・トリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、トリス(2-[(2, 4, 7, 9-テトラキス第三ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール・2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールモノホスファイト等が挙げられる。

[0042] 上記硫黄系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルステアシル、ジステアシルエステルなどのジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ(β -ドデシルメルカプトプロピオネート)などのポリオールの β -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類等が挙げられる。

[0043] 上記金属せっけん系安定剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属又は亜鉛等のIIb族金属の脂肪族又は芳香族カルボン酸の正塩、酸性塩、塩基性塩、過塩基性塩が挙げられ、これらは通常IIa族金属せっけん／IIb族金属金属せっけんの組合

せとして使用される。

- [0044] 上記金属せっけん系安定剤を構成する脂肪族又は芳香族カルボン酸としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、2-エチルヘキシル酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、クロロステアリン酸、12-ケトステアリン酸、フェニルステアリン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ケイヒ酸及び類似酸並びに獣脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、桐油脂肪酸、大豆油脂肪酸及び綿実油脂肪酸等の天然に産出する上記の酸の混合物、安息香酸、p-*t*-ブチル安息香酸、エチル安息香酸、イソプロピル安息香酸、トルイル酸、キシリル酸、サリチル酸、5-*t*-オクチルサリチル酸、ナフテン酸、シクロヘキサンカルボン酸等が挙げられる。
- [0045] 上記アルキルリン酸金属塩系安定剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属又は亜鉛等のIIb族金属のモノ及び／又はジオクチルリン酸、モノ及び／又はジドデシルリン酸、モノ及び／又はジオクタデシルリン酸、モノ及び／又はジラウリルリン酸、モノ及び／又はジステアリルリン酸、ホスホン酸ステアリルエステル等の塩が挙げられ、これらは正塩、酸性塩あるいは塩基性塩のいずれであってもよい。
- [0046] 上記無機金属塩系安定剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属又は亜鉛等のIIb族金属の酸化物又は水酸化物；塩基性無機酸（炭酸、リン酸、亜リン酸、珪酸、ほう酸、硫酸等）塩；ゼオライト構造を有する上記金属のアルミノシリケート類；ハイドロタルサイト、ハイドロタルサイト類似化合物等が挙げられる。
- [0047] 上記過塩素酸塩化合物としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属、亜鉛等のIIb族金属、アンモニア、有機アミン類等の過塩素酸塩、及び無機多孔質物質に過塩素酸を吸着させたものが挙げられる。
- [0048] 上記有機錫系安定剤としては、例えば、メチルスタノイック酸、ブチルスタノイック酸、オクチルスタノイック酸、ジメチル錫オキシド、ジブチル錫オキシド、ジオクチル

錫オキサイド、ジメチル錫サルファイド、ジブチル錫サルファイド、ジオクチル錫サルファイド、モノブチル錫オキサイド・サルファイド、メチルチオスタノイック酸、ブチルチオスタノイック酸、オクチルチオスタノイック酸、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジオレート、ジブチル錫塩基性ラウレート、ジブチル錫ジクロトネート、ジブチル錫ビス(ブトキシジエチレングリコールマレート)、ジブチル錫メチル・オクチル・ネオペンチルグリコールマレート、ジブチル錫イソオクチル・1, 4-ブタンジオールマレート、ジブチル錫ジメタクリレート、ジブチル錫ジシナメート、ジオクチル錫ビス(オレイルマレート)、ジブチル錫ビス(ステアシルマレート)、ジブチル錫イタコネート、ジオクチル錫マレート、ジメチル錫ジクロトネート、ジオクチル錫ビス(ブチルマレート)、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジラウロキシド、ジオクチル錫エチレングリコキシド、ペンタエリスリトール・ジブチル錫オキシド縮合物、ジブチル錫ビス(ラウリルメルカプタイド)、ジメチル錫ビス(ステアシルメルカプタイド)、モノブチル錫トリス(ラウリルメルカプタイド)、ジブチル錫- β -メルカプトプロピオネート、ジオクチル錫- β -メルカプトプロピオネート、ジブチル錫メルカプトアセテート、モノブチル錫トリス(イソオクチルメルカプトアセテート)、モノオクチル錫トリス(2-エチルヘキシルメルカプトアセテート)、ジブチル錫ビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、ジオクチル錫ビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、ジオクチル錫ビス(2-エチルヘキシルメルカプトアセテート)、ジメチル錫ビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、ジメチル錫ビス(イソオクチルメルカプトプロピオネート)、モノブチル錫トリス(イソオクチルメルカプトプロピオネート)、ビス[モノブチルジ(イソオクトキシカルボニルメチレンチオ)錫]サルファイド、ビス[ジブチルモノ(イソオクトキシカルボニルメチレンチオ)錫]サルファイド、モノブチルモノクロル錫ビス(イソオクチルメルカプトプロピオネート)、モノブチルモノクロル錫ビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、モノブチルモノクロル錫ビス(ラウリルメルカプタイド)、ブチル錫ビス(エチルセルソロブマレート)、ビス(ジオクチル錫ブチルマレート)マレート、ビス(メチル錫ジイソオクチルチルグリコレート)ジサルファイド、ビス(メチル/ジメチル錫モノ/ジイソオクチルチオグリコレート)ジサルファイド、ビス(メチル錫ジイソオクチルチオグリコレート)トリサルファイド、ビス(ブチル錫ジイソオクチルチオグリコレート)トリサルファイド、2-ブトキシカルボニルエチル錫トリス(

ブチルチオグリコレート)等が挙げられる。

- [0049] 上記ポリオール化合物としては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのステアリン酸ハーフエステル、ビス(ジペンタエリスリトール)アジペート、グリセリン、マニトール、ソルビトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等及びこれらの脂肪族もしくは芳香族一価又は多価カルボン酸の部分エステルが挙げられる。
- [0050] 上記 β -ジケトン化合物としては、例えば、ジベンゾイルメタン、ベンゾイルアセトン、ピバロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、カプロイルベンゾイルメタン、ジ第三ブチルジベンゾイルメタン、ベンゾイルシクロヘキサノン、デヒドロ酢酸等およびこれらの金属(亜鉛、カルシウム、マグネシウム、銅、コバルト、ニッケル等)錯塩が挙げられる。
- [0051] 上記エポキシ化合物としては、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化桐油、エポキシ化魚油、エポキシ化牛脂油、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化サフラワー油などのエポキシ化動植物油、エポキシ化ステアリン酸メチル、 γ -ブチル、 γ -2-エチルヘキシル、 γ -ステアリルエステル、エポキシ化ポリブタジエン、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、エポキシ化トール油脂肪酸エステル、エポキシ化アマニ油脂肪酸エステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジエポキサイド、ジシクロヘキセンジエポキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルエポキシシクロヘキサンカルボキシレート等が挙げられる。
- [0052] 上記可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、トリオクチルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート、テトラオクチルビフェニルテトラカルボキシレート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジオクチルセバケート、ジオクチルアゼレート、トリオクチルシトレート等の脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸のアルキルエステル;トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート等のリン酸エステル;脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸とグリコール類を縮合して得られ、必要に応じて末端を一価アルコール及び／又は一価カルボン酸で封鎖したポリエステル;塩素化パラフィン等が挙げられる。

- [0053] 上記発泡剤としては、例えば、アゾジカルボン酸アミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾジアミノベンゼン、ジエチルアゾジカルボキシレート等のアゾ系発泡剤；ジニトロソペンタメチレンテトラミン、n, n'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ系発泡剤；ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルアジド、ビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)エーテル、p, p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド等のヒドラジド系発泡剤；トルエンスルホニルセミカルバジド等のセミカルバジド系発泡剤；トリヒドラジノトリアジン等のトリアジン系発泡剤；重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ホウ水素化ナトリウム等の分解型無機発泡剤が挙げられる。
- [0054] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル等の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類等が挙げられる。
- [0055] 上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-

ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラテス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラエチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

[0056] また、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、公知の無機系及び／又は有機系の抗菌剤を含有させることができ、これらの抗菌剤は、適宜併用すると、その効果を増強し及び／又は抗菌スペクトルをより広範なものとすることができる。尚、該抗菌剤は、一般に用いられる抗菌性及び／又は防黴性を付与し得るものであればよく、いわゆる防黴剤も該抗菌剤として用いることができる。

[0057] 上記の無機系の抗菌剤としては、例えば、銀、銅等の抗菌性及び／又は防黴性を付与し得る金属、及びその酸化物、水酸化物、リン酸塩、チオスルファート塩、ケイ酸塩、ならびにこれらを担持させた無機化合物が挙げられ、より具体的には、銀又は銅ゼオライト類、銀リン酸ジルコニウム、銀ヒドロキシアパタイト、銀リン酸塩ガラス、銀

リン酸塩セラミックス、銀リン酸カルシウム等が挙げられ、これらは市販されているものを用いることができる。

[0058] また、上記の有機系の抗菌剤としては、有機窒素硫黄系抗菌剤、有機ブロム系抗菌剤、有機窒素系抗菌剤、ピリチオン及びその金属塩、フェノールを含有する有機化合物等が挙げられる。具体的には、上記有機窒素硫黄系抗菌剤としては、メチレンビスチオシアネート等のアルキレンビスチオシアネート化合物、5-クロルー2-メチルー4-イソチアゾリン-3-オン、2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロルー2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、N-ブチル-1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン化合物、クロラミンT、N, N-ジメチル-N'-(フルオロジクロルメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド等のスルホンアミド化合物、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール化合物、2-(4-チアゾリル)ベンツイミダゾール、3, 5-ジメチル-1, 3, 5-2H-テトラヒドロチアジアジン-2-チオン、N-(フルオロジクロルメチルチオ)フタルイミド、ジチオ-2, 2'-ビス(ベンズメチルアミド)等が挙げられる。また、上記有機ブロム系抗菌剤としては、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール、1, 1-ジブロモ-1-ニトロ-2-プロパノール、2, 2-ジブロモ-2-ニトロエタノール、2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-ジアセトキシプロパン、 β -ブロモ- β -ニトロスチレン5-ブロモ-5-ニトロ-1, 3-ジオキサン等の有機ブロモニトロ化合物、2, 2-ジブロモ-3-シアノプロピオンアミド等の有機ブロモシアノ化合物、1, 2-ビス(ブロモアセトキシ)エタン、1, 4-ビス(ブロモアセトキシ)-2-ブテン、ブロモアセトアミド等のブロモ酢酸化合物、ビストリブロモメチルスルホン等の有機ブロモスルホン化合物等が挙げられる。また、上記有機窒素系抗菌剤としては、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリエチニル-s-トリアジン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン等のs-トリアジン化合物、N, 4-ジヒドロキシ- α -オキソベンゼンエタンイミドイルクロライド、 α -クロロ-O-アセトキシベンズアルドキシム等のハロゲン化オキシム化合物、トリクロロイソシアヌレート、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム等の塩素化イソシアヌル酸化合物、塩化ベンザルコニウム、塩化デカリニウム等の第4級アンモニウム化合物、2-メチルカルボニルアミノベンツイミダゾール等のカルバミン酸化合物、1-[2-(2, 4-ジクロロフェニル)]-2'-[(2,

4-ジクロロフェニル)メトキシ]エチル-3-(2-フェニルエチル)-1H-イミダゾリウムクロライド等のイミダゾール化合物、2-クロルアセトアミド等のアミド化合物、N-(2-ヒドロキシプロピル)アミノメタノール、2-(ヒドロキシメチルアミノ)エタノール等のアミノアルコール化合物、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタルニトリル等のニトリル化合物が挙げられる。また、上記のフェノールを含有する有機化合物としては、パラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸ベンジル等が挙げられる。

[0059] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、例えば、床材、天井材、階段手すり等の建材；靴、靴のインソール、サンダル等の履物；電話機、ファックス、パソコン、テレビ、冷蔵庫等の家電製品；電車の吊り輪等の乗り物用品；食品容器、あるいはまな板、ザル、水切り等の台所用品；浴槽、桶、腰掛け、せっけん台、シャワーカーテン等の浴室用品；家具；文房具；医療用品；合成皮革等の任意の用途に用いることができる。

[0060] また、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、溶媒に溶解した溶液型塗料、水に分散させた水系塗料あるいは粉体塗料として、金属、木材、コンクリート、プラスチック、セラミックス等の任意の基体に塗装する塗料として用いることもできる。

実施例

[0061] 以下、実施例等をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって制限を受けるものではない。

尚、以下で用いる化合物No. 1及びNo. 3は、上記一般式(I)で表される有機リン酸エステル化合物又はその金属塩として例示した化合物である。また、下記実施例及び比較例において、共粉碎及び単独粉碎はいずれもローラーミルを用いて系内温度30℃で1時間かけて行い、得られた共粉碎物及び単独粉碎物はいずれも平均粒径が0.1〜1 μ mの範囲内であった。

[0062] [実施例1〜13及び比較例1〜8]

表1〜表5に示す配合からなる塩化ビニル系樹脂組成物を170℃で7分間ロール混練し、180℃でカレンダー加工を行い0.5mm厚のシートを作成した。

このシートを張り合わせて180℃で5分間プレス加工を行ない、0.7mm厚のプレスシートを作成した。このプレスシートを切断して5cm四方の試験片を得た。得られた

試験片を190℃のギヤーオープンに入れ、熱安定性の指標として黒化時間を求めた。

また、上記の0.5mm厚のシートを2枚重ね、180℃で5分間プレスして得た1.0mm厚のプレスシート、及び180℃で30分間プレスして得た1.0mm厚のプレスシートを作成し、これらのプレスシートから10mm×5mmの試験片をそれぞれ作成した。得られた試験片それぞれについて、初期の着色性の指標として、ハンター比色計で黄色度(Y. I.)を測定してその色差を求めた。

さらに、上記の0.5mm厚のシートを3枚重ね、180℃で5分間プレスして2.0mm厚のプレスシートを作成し、このプレスシートから10mm×5mmの試験片を作成した。得られた試験片について、透明性の指標として、ヘイズ値(JIS K7105)を測定した。

これらの結果を、表1～表5に示す。

[0063] [表1]

		実 施 例					
		1-1	1-2	2-1	2-2	3	4
ポリ塩化ビニル樹脂 A ¹⁾		100					
ジ・オクチルアテート		50					
エポキシ化大豆油		5.0					
化合物 N o. 1		2.9*	2.9*	2.9*	2.9*	2.9*	2.9*
化合物 N o. 3							
ハイドロタルサイト ²⁾		1.0*	1.0*	1.0*	1.0*	1.0*	0.5*
ステアリン酸亜鉛		0.3*	0.3*	0.3*	0.3*	0.3*	0.3*
ステアリン酸マグネシウム							0.5*
ステアリン酸カルシウム							
パラオキシ安息香酸ブチル		0.2*	0.2				
パラオキシ安息香酸ベンジル				0.2*	0.2		0.2
ヒドリオン亜鉛						0.2*	
熱安定性（黒化時間；分）		105	105	105	105	105	75
着色性 (Y.I.)	プレス時間 5 分	23.5	24.5	24	25	21	40
	プレス時間 30 分	31	33	31	32	30	58
透明性（ヘイズ値；％）		15.6	15.8	15.5	15.7	15.3	25

* を付した成分は、共粉碎して添加した。

1) 信越化学工業社製 TK-1300

2) 協和化学社製 DHT-4A

[0064] [表2]

		実 施 例					
		5	6	7	8	9-1	9-2
ポリ塩化ビニル樹脂 A		100					
ジオクチルフタレート		50					
エポキシ化大豆油		5.0					
化合物 No. 1		2.9*		2.9*	2.9*	0.9*	1.4*
化合物 No. 3			2.9*				
ハイドロタルサイト		0.5*	1.0*	1.0	1.0*	1.0	1.0
ステアリン酸亜鉛		0.3*	0.3*	0.3*	0.3	0.3*	0.3*
ステアリン酸マグネシウム							
ステアリン酸カルシウム		0.5*					
パラオキシ安息香酸ブチル							
パラオキシ安息香酸ベンジル		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ヒリチオン亜鉛							
熱安定性（黒化時間；分）		90	90	90	90	75	90
着色性 （Y.I.）	ブレイ時間 5 分	40	26	25.4	25	19	21
	ブレイ時間 30 分	56	32	31.8	32	27	29
透明性（ヘイズ値；％）		22	15	16.3	15.5	9.6	11.3

*を付した成分は、共粉碎して添加した。

[0065] [表3]

	実 施 例					
	9-3	10-1	10-2	11	12	13
ポリ塩化ビニル樹脂 A	100					
ジ・オクチルフタレート	50					
イソキニ化大豆油	5.0					
化合物 N o. 1	1.8*	2.9*	2.9*	2.9*	2.9*	2.9*
化合物 N o. 3						
ハイドロタルサイト	1.0	1.0	1.0	1.0*	1.0*	1.0
ステアリン酸亜鉛	0.3*	0.7*	1.1*	0.3*	0.3*	0.3*
ステアリン酸マグネシウム						
ステアリン酸カルシウム						
ステアロイルベンゾイルメタン				0.1*	0.1	
ヒュームトシカ ³⁾				0.05*	0.05	
ポリ塩化ビニル樹脂 B ⁴⁾				0.1*	0.1	
パラキシ安息香酸ブチル						
パラキシ安息香酸ベンジル	0.2	0.2	0.2			
ヒリチオン亜鉛				0.2*	0.2*	4.0 ⁵⁾
熱安定性 (黒化時間 ; 分)	90	90	90	105	105	105
着色性 (Y.I.)	プレス時間 5 分	22	23	22.7	22	23
	プレス時間 30 分	31	31.5	31.1	31	33
透明性 (ヘイズ値 ; %)	13.5	17.7	18	15.5	15.5	15.7

* を付した成分は、共粉碎して添加した。

3) 日本アエロジル社製 ; アエロジル 200

4) ヴイテック社製 ; M-800

5) PVC/ジオクチルフタレートの 5 質量%ペースト

[0066] [表4]

		比 較 例			
		1	2	3	4
ポリ塩化ビニル樹脂 A		100			
ジノカチルワレート		50			
エポキシ化大豆油		5.0			
化合物 No. 1		2.9**	2.9**	2.9**	2.9**
化合物 No. 3					
ナイトロタルサイト		1.0	1.0	1.0	0.5
ステアリン酸亜鉛		0.3	0.3	0.3	0.3
ステアリン酸マグネシウム					0.5
ステアリン酸カルシウム					
パラオキシ安息香酸ブチル		0.2			
パラオキシ安息香酸ベンジル			0.2		0.2
ピリチオン亜鉛				0.2	
熱安定性（黒化時間；分）		90	90	90	75
着色性 (Y.I.)	プレス時間 5 分	42	41	35	43
	プレス時間 30 分	69	68	60	147
透明性（ヘイズ値；％）		19.8	19.4	18.2	20

**を付した成分は、単独粉砕して添加した。

[0067] [表5]

	比較例			
	5	6	7	8
ポリ塩化ビニル樹脂 A	100			
ジブチルフタレート	50			
イソキ化大豆油	5.0			
化合物 No. 1	2.9**	2.9***	2.9***	2.9**
化合物 No. 3				
ナイトロサイト	0.5	1.0	1.0*	
ステアリン酸亜鉛	0.3	0.3	0.3*	0.3
ステアリン酸マグネシウム				
ステアリン酸カルシウム	0.5			
パロキシ安息香酸ブチル				
パロキシ安息香酸ベンジル	0.2	0.2	0.2	0.2
ビリチオン亜鉛				
熱安定性(黒化時間;分)	90	90	90	45
着色性 (Y.I.)	ブレス時間 5 分	41	30	24
	ブレス時間 30 分	147	146	140
透明性(ヘイズ値;%)	21	42.7	42.3	20

*を付した成分は、共粉碎して添加した。

**を付した成分は、単独粉碎して添加した。

***を付した成分は、平均粒径 10 μ mであった。

[0068] 以上の結果より、有機リン酸エステル化合物及びその金属塩からなる群から選択される少なくとも一種並びに粉碎助剤を共粉碎して添加した塩化ビニル系樹脂組成物は、透明性が高く、高い熱安定性を示し、製品の価値を損なうような着色がないことが明らかである。

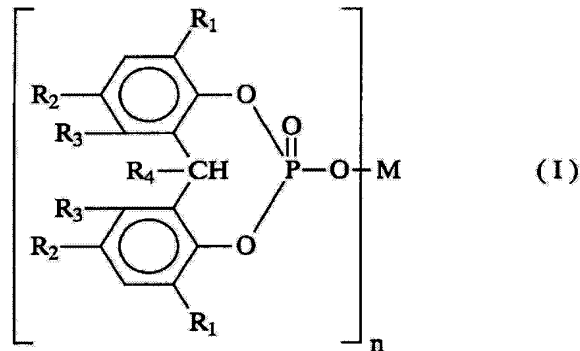
産業上の利用可能性

[0069] 本発明によれば、有機リン酸エステル化合物及びその金属塩からなる群から選択される少なくとも一種並びに粉碎助剤を共粉碎して塩化ビニル系樹脂に添加することにより、透明性が高く、塩化ビニル系樹脂の加熱加工に耐えられる高い熱安定性を

示し、製品の価値を損なうような着色を生じることがない塩化ビニル系樹脂組成物を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 塩化ビニル系樹脂100質量部に対し、(a)有機リン酸エステル化合物及びその金属塩からなる群から選択される少なくとも一種0.001〜10質量部並びに(b)粉碎助剤0.001〜10質量部の共粉碎物を含む塩化ビニル系樹脂組成物。
- [2] 上記有機リン酸エステル化合物及びその金属塩が、下記一般式(I)で表される請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
- [化1]



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々独立に水素原子又は炭素原子数 1 ～ 18 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はメチル基を表し、 n は 1 又は 2 を表し、 n が 1 のとき、 M は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 n が 2 のとき、 M はアルカリ土類金属原子又は亜鉛原子を表す。)

- [3] 上記一般式(I)において、 M がアルカリ金属原子又は亜鉛原子である請求の範囲第2項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
- [4] 上記一般式(I)において、 R_1 及び R_2 が第三ブチルであり、 R_3 及び R_4 が水素原子である請求の範囲第2又は3項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
- [5] 上記粉碎助剤が、脂肪族有機酸金属塩、ハイドロタルサイト、粉末珪酸及び塩化ビニル系樹脂からなる群より選択される少なくとも一種である請求の範囲第1〜4項のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
- [6] 上記脂肪族有機酸金属塩が、ステアリン酸のリチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩又は亜鉛塩である請求の範囲第5項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。
- [7] 上記共粉碎物の平均粒径が、0.1〜100 μm である請求の範囲第1〜6項のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L27/06, C08K9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L27/24, C08K9/00, C08K5/521, C08K5/098, C08J3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-158823 A (Asahi Kasei Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims; Par. Nos. [0009], [0015], [0016], [0020]; examples (Family: none)	1, 5, 7
A	JP 62-20538 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 29 June, 1987 (29.01.87), Claims; page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 8; page 3, upper right column, lines 13 to 20 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 January, 2005 (12.01.05)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016002

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-251469 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims; Par. Nos. [0038] to [0040] (Family: none)	1-7
A	JP 10-251445 A (Kabushiki Kaisha Nagano Sanyo Kasei), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L27/06、C08K9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L27/24、C08K9/00、C08K5/521、C08K5/098
C08J 3/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-158823 A (旭化成株式会社) 200 1.06.12, 特許請求の範囲、【0009】、【0015】、【001 6】、【0020】段落、実施例 (ファミリーなし)	1, 5, 7
A	J P 62-20538 A (堺化学工業株式会社) 1987. 01.29, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第19行から左下欄第 8行、第3頁右上欄第13行から第20行 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.01.2005

国際調査報告の発送日

01.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 10-251469 A (旭電化工業株式会社) 199 8.09.22, 特許請求の範囲、【0038】～【0040】段落 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 10-251445 A (株式会社長野三洋化成) 199 8.09.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7